

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 5 0 5 5
Application Number:

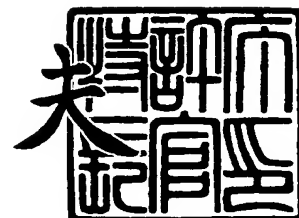
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 5 0 5 5]

出 願 人 ソニー株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0290587702

【提出日】 平成14年11月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 川瀬 賢一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 高田 智雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 宮木 幸夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098785

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活物質層とを有し、

前記電解質は、不飽和結合を有する環状炭酸エステルと、電解質塩とを含む電解液を含有する

ことを特徴とする電池。

【請求項 2】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により形成された負極活物質層とを有し、

前記電解質は、不飽和結合を有する環状炭酸エステルと、電解質塩とを含む電解液を含有する

ことを特徴とする電池。

【請求項 3】 前記負極活物質層は、前記負極集電体との界面の少なくとも一部において前記負極集電体と合金化していることを特徴とする請求項 2 記載の電池。

【請求項 4】 前記負極活物質層は、ケイ素 (Si) またはスズ (Sn) の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 2 記載の電池。

【請求項 5】 前記電解液は、ビニルエチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートのうちの少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項 2 記載の電池。

【請求項 6】 前記電解液における前記環状炭酸エステルの含有量は、0.1 質量%以上 30 質量%以下であることを特徴とする請求項 2 記載の電池。

【請求項 7】 前記電解質は、更に、保持体を含むことを特徴とする請求項 2 記載の電池。

【請求項 8】 更に、前記正極、負極および電解質を収容するフィルム状の外装部材を備えたことを特徴とする請求項 2 記載の電池。

【請求項 9】 前記正極は、リチウム含有金属複合酸化物を含むことを特徴とする請求項 2 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極および負極と共に電解質を備えた電池に係り、特に、負極が、負極集電体と負極活物質層とを有する電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、モバイル機器の高性能化および多機能化に伴い、それらの電源である二次電池の高容量化が切望されている。この要求に応える二次電池としてリチウム二次電池がある。しかし、現在におけるリチウム二次電池の代表的な形態である、正極にコバルト酸リチウム、負極に黒鉛を用いた場合の電池容量は飽和状態にあり、大幅な高容量化は極めて困難な状況である。そこで、古くから負極に金属リチウム (Li) を用いることが検討されているが、この負極を実用化するには、リチウムの析出溶解効率の向上およびデンドライト状の析出形態の制御などを図る必要がある。

【0003】

その一方で、最近、ケイ素 (Si) あるいはスズ (Sn) などを用いた高容量の負極の検討が盛んに行われている。しかし、これらの負極は充放電を繰り返すと、負極活物質の激しい膨張および収縮により粉碎して微細化し、集電性が低下したり、表面積の増大に起因して電解液の分解反応が促進され、サイクル特性は極めて劣悪であった。そこで、気相法、液相法あるいは焼結法などにより負極集電体に負極活物質層を形成した負極も検討されている（例えば、特許文献 1，特許文献 2，特許文献 3 参照。）。これによれば、粒子状の負極活物質およびバインダーなどを含むスラリーを塗布した従来の塗布型負極に比べて微細化を抑制することができると共に、負極集電体と負極活物質層とを一体化することができる

ので負極における電子伝導性が極めて良好となり、容量的にもサイクル寿命的にも高性能化が期待されている。また、従来は負極中に存在した導電材、バインダーおよび空隙などを低減または排除することもできるので、本質的に負極を薄膜化することが可能となる。

【0004】

【特許文献1】

特開平8-50922号公報

【特許文献2】

特許第2948205号公報

【特許文献3】

特開平11-135115号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、気相法、液相法あるいは焼結法により負極集電体に負極活物質層を形成した負極でも、充放電に伴う負極活物質の膨張収縮により、負極活物質層の表面に形成される被膜が安定化せず、継続的な電解液の分解反応が誘発されてしまうという問題があり、サイクル特性が十分とは言えない。すなわち、より安定で強固な被膜が負極活物質層の表面に形成されることが必要である。

【0006】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、より安定で強固な被膜を負極活物質層の表面に形成することにより、サイクル特性を向上させることができる電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明による第1の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活物質層とを有し、電解質は、不飽和結合を有する環状炭酸エステルと、電解質塩とを含む電解液を含有するものである。

【0008】

本発明による第2の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、負極集電体と、この負極集電体に気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により形成された負極活物質層とを有し、電解質は、不飽和結合を有する環状炭酸エステルと、電解質塩とを含む電解液を含有するものである。

【0009】

本発明による第1および第2の電池では、不飽和結合を有する環状炭酸エステルにより、負極活物質層の表面に強固で安定な被膜が形成され、電解液の分解が抑制される。

【0010】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0011】**[第1の実施の形態]**

図1は、本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、いわゆるコイン型といわれるものであり、外装缶11内に收容された円板状の正極12と外装カップ13内に收容された円板状の負極14とが、セパレータ15を介して積層されたものである。外装缶11および外装カップ13の周縁部は絶縁性のガスケット16を介してかしめることにより密閉されている。外装缶11および外装カップ13は、例えば、ステンレスあるいはアルミニウム(A1)などの金属によりそれぞれ構成されている。

【0012】

正極12は、例えば、正極集電体12Aと、正極集電体12Aに設けられた正極活物質層12Bとを有している。正極集電体12Aは、例えば、アルミニウム、ニッケル(Ni)あるいはステンレスなどにより構成されている。

【0013】

正極活物質層12Bは、例えば、正極活物質としてリチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に

応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料としては、例えば、一般式 $\text{Li}_x \text{MIO}_2$ で表されるリチウム含有金属複合酸化物が好ましい。リチウム含有金属複合酸化物は、高電圧を発生可能であると共に、高密度であるため、二次電池の更なる高容量化を図ることが可能だからである。なお、 MI は 1 種類以上の遷移金属であり、例えばコバルト (Co) およびニッケルのうちの少なくとも一方が好ましい。 x は電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内の値である。このようなリチウム含有金属複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 あるいは LiNiO_2 などが挙げられる。

【0014】

負極 14 は、例えば、負極集電体 14 A と、負極集電体 14 A に設けられた負極活物質層 14 B とを有している。負極集電体 14 A は、例えば、銅 (Cu)、ステンレス、ニッケル、チタン (Ti)、タングステン (W)、モリブデン (Mo) あるいはアルミニウムなどにより構成することが好ましく、中でも、負極活物質層 14 B との合金化を起こしやすい金属により構成した方がより好ましい場合もある。例えば、後述するように負極活物質層 14 B がケイ素またはスズの単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む場合には、銅、チタン、アルミニウムあるいはニッケルなどが合金化しやすい材料として挙げられる。なお、負極集電体 14 A は、単層により構成してもよいが、複数層により構成してもよい。その場合、負極活物質層 14 B と接する層を負極活物質層 14 B と合金化しやすい金属材料により構成し、他の層を他の金属材料により構成するようにしてもよい。

【0015】

負極活物質層 14 B は、例えば、気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により形成されたものであり、負極活物質を含んで構成されている。これにより、充放電に伴う負極活物質層 14 B の膨張・収縮による破壊を抑制することができると共に、負極集電体 14 A と負極活物質層 14 B とを一体化することができ、負極 14 における電子伝導性を向上させることがで

きるようになっている。また、従来の塗布型負極と異なり、バインダーおよび空隙などを低減または排除でき、薄膜化することも可能となっている。この負極活物質層 14 B は、負極集電体 14 A との界面の少なくとも一部において負極集電体 14 A と合金化していることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体 14 A の構成元素が負極活物質層 14 B に、または負極活物質の構成元素が負極集電体 14 A に、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。この合金化は、負極活物質層 14 B を気相法、液相法あるいは焼結法により形成する際に同時に起こることが多いが、更に熱処理が施されることにより起こったものでもよい。なお、本明細書では、上述した元素の拡散も合金化の一形態に含める。

【0016】

負極活物質としては、ケイ素またはスズの単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことが好ましい。ケイ素またはスズの単体および化合物は、リチウムなどと合金を形成可能であり、かつリチウムを吸蔵・離脱する能力が大きく、組み合わせによっては、従来の黒鉛と比較して負極 14 のエネルギー密度を高くすることができるからである。ケイ素またはスズの化合物としては、例えば、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 SnSiO_3 、 LiSiO あるいは LiSnO が挙げられる。

【0017】

セパレータ 15 は、正極 12 と負極 14 とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ 15 は、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンにより構成されている。

【0018】

セパレータ 15 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩であるリチウム塩とを含んでおり、必要に応じて添加剤を含んでいてもよい。溶媒には、炭素原子間に不

飽和結合を有する、すなわち、炭素原子間に二重結合または三重結合を有する環状炭酸エステルを用いることが好ましい。不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、負極活物質層 14B の表面に強固で安定な被膜を形成し、それによって、負極 14 における電解液の分解を抑制する機能を有しているからである。

【0019】

不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、例えば、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、3-メチルビニレンカーボネート、3-エチルビニレンカーボネート、3-プロピルビニレンカーボネートあるいは3-フェニルビニレンカーボネートが挙げられる。中でも、より強固で安定な被膜を形成するには、ビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートのうちの少なくとも一方を用いることが好ましい。

【0020】

溶媒には、更に、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートあるいはエチルメチルカーボネートなどの他の有機溶媒のうちの1種または2種以上を混合して用いることが好ましい。

【0021】

不飽和結合を有する環状炭酸エステルの電解液における含有量（濃度）は、0.1質量%以上30質量%以下であることが好ましく、1.0質量%以上15質量%以下であればより好ましい。含有量が少ないと安定した被膜を十分に形成することができず、含有量が多いと不飽和結合を有する環状炭酸エステル自体の分解量が多くなり、負極 14 のインピーダンスが上昇して、電池の負荷特性が大きく低下してしまうからである。

【0022】

リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 あるいは LiClO_4 が挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい。

【0023】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0024】

まず、例えば、正極活物質と導電材とバインダーとを混合して正極合剤を調整したのち、この正極合剤をN-メチルピロリドンなどの分散媒に分散させて正極合剤スラリーとする。続いて、この正極合剤スラリーを正極集電体12Aに塗布して乾燥させたのち、圧縮成型して正極活物質層12Bを形成し正極12を作製する。

【0025】

次いで、気相法または液相法により、負極活物質、例えば、ケイ素またはスズの単体および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を負極集電体14Aに堆積させることにより負極活物質層14Bを形成する。また、粒子状の負極活物質を含む前駆層を負極集電体14Aに形成したのち、これを焼結させる焼結法により負極活物質層14Bを形成してもよいし、気相法、液相法および焼結法のうちの2つまたは3つの方法を組み合わせて負極活物質層14Bを形成するようにしてもよい。このように気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により負極活物質層14Bを形成することにより、場合によっては、負極集電体14Aとの界面の少なくとも一部において負極集電体14Aと合金化した負極活物質層14Bが形成される。なお、負極集電体14Aと負極活物質層14Bとの界面をより合金化させるために、更に真空雰囲気下または非酸化性雰囲気下で熱処理を行うようにしてもよい。特に、負極活物質層14Bを後述する鍍金により形成する場合、負極活物質層14Bは負極集電体14Aとの界面においても合金化しにくい場合があるので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。また、気相法により形成する場合においても、負極集電体14Aと負極活物質層14Bとの界面をより合金化させることにより特性を向上させることができる場合があるので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。

【0026】

なお、気相法としては、負極活物質の種類によって物理堆積法あるいは化学堆積法を用いることができ、具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱CVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長) 法あるいはプラズマCVD法等が利用可能である。液相法と

しては電解鍍金あるいは無電解鍍金等の公知の手法が利用可能である。焼結法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼結法、反応焼結法あるいはホットプレス焼結法が利用可能である。

【0027】

正極 12 および負極 14 を作製したのち、例えば、負極 14、電解液が含浸されたセパレータ 15 および正極 12 を積層して、外装カップ 13 と外装缶 11 との中に入れ、それらをかしめる。これにより、図 1 に示した二次電池が得られる。

【0028】

この二次電池は次のように作用する。

【0029】

この二次電池では、充電を行うと、正極 12 からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して負極 14 に吸蔵される。このとき、不飽和結合を有する環状炭酸エステルにより、負極活物質層 14B に強固で安定な被膜が形成され、負極 14 における電解液の分解が抑制される。一方、放電を行うと、例えば、負極 14 からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して正極 12 に吸蔵される。

【0030】

このように本実施の形態では、不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含むようにしたので、負極活物質層 14B に強固で安定な被膜を形成することができ、その被膜により負極 14 における電解液の分解を抑制することができる。その結果、サイクル特性を向上させることができる。

【0031】

特に、電解液における環状炭酸エステルの含有量を、0.1 質量%以上 30 質量%以下とするようにすれば、負荷特性の低下を抑制しつつ、充放電サイクル特性を向上させることができる。

【0032】

[第 2 の実施の形態]

図 2 は、本発明の第 2 の実施の形態に係る二次電池の構成を分解して表すものである。この二次電池は、正極リード 21 および負極リード 22 が取り付けられ

た電極巻回体 30 をフィルム状の外装部材 40A, 40B の内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

【0033】

正極リード 21 および負極リード 22 は、外装部材 40A, 40B の内部から外部に向かい例えば同一方向にそれぞれ導出されている。正極リード 21 および負極リード 22 は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

【0034】

外装部材 40A, 40B は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に張り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材 40A, 40B は、例えば、ポリエチレンフィルム側と電極巻回体 30 とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材 40A, 40B と正極リード 21 および負極リード 22 との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム 41 が挿入されている。密着フィルム 41 は、正極リード 21 および負極リード 22 に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

【0035】

なお、外装部材 40A, 40B は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【0036】

図 3 は、図 2 に示した電極巻回体 30 の III-III 線に沿った断面構造を表すものである。電極巻回体 30 は、帯状の正極 31 と負極 32 とをセパレータ 33 および電解質層 34 を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ 35 により保護されている。

【0037】

正極 31 は、正極集電体 31A の片面あるいは両面に正極活物質層 31B が設けられた構造を有しており、負極 32 は、負極集電体 32A の片面あるいは両面に負極活物質層 32B が設けられた構造を有している。正極集電体 31A、正極活物質層 31B、負極集電体 32A、負極活物質層 32B およびセパレータ 33 の構成は、第 1 の実施の形態と同様である。

【0038】

電解質層 34 は、保持体に電解液を保持させたいわゆるゲル状の電解質により構成されている。ゲル状の電解質は、電池の漏液あるいは高温における膨れを防止することができるので好ましい。電解液（すなわち溶媒および電解質塩）の構成は、第 1 の実施の形態と同様である。

【0039】

保持体は、例えば高分子材料により構成されている。高分子材料としては、例えばブロック共重合体であるポリフッ化ビニリデンが挙げられる。

【0040】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0041】

まず、第 1 の実施の形態と同様にして、正極 31 および負極 32 を作製したのち、正極 31 および負極 32 のそれぞれに、保持体に電解液が保持された電解質層 34 を形成する。そののち、正極集電体 31A の端部に正極リード 21 を溶接により取り付けると共に、負極集電体 32A の端部に負極リード 22 を溶接により取り付ける。

【0042】

次いで、電解質層 34 が形成された正極 31 と負極 32 とをセパレータ 33 を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ 35 を接着して電極巻回体 30 を形成する

【0043】

最後に、例えば、外装部材 40A、40B の間に電極巻回体 30 を挟み込み、外装部材 40A、40B の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード 21 および負極リード 22 と外装部材 40A、40B との間

には密着フィルム 41 を挿入する。これにより、図 2 および図 3 に示した二次電池が完成する。

【0044】

この二次電池は、第 1 の実施の形態と同様に作用し、同様の効果を得ることができる。

【0045】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0046】

(実施例 1-1 ~ 1-15)

図 1 に示した形状を有するコイン型の二次電池を作製した。よって、ここでは図 1 を参照し、その符号を用いて説明する。

【0047】

まず、正極活物質である平均粒径 $5\mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム (LiCoO_2) の粉末と、導電材であるカーボンブラックと、バインダーであるポリフッ化ビニリデンとを、コバルト酸リチウム：カーボンブラック：ポリフッ化ビニリデン = 92 : 3 : 5 の質量比で混合し、これを分散媒である N-メチルピロリドンへ投入して正極合剤スラリーとし、厚み $30\mu\text{m}$ のアルミニウムよりなる正極集電体 12A に塗布して乾燥させ、加圧することにより正極活物質層 12B を形成し、正極 12 を作製した。

【0048】

また、電解銅箔よりなる厚み $25\mu\text{m}$ の負極集電体 14A 上に電子ビーム蒸着法により非晶質ケイ素よりなる厚み $2.2\mu\text{m}$ の負極活物質層 14B を形成し、負極 14 を作製した。得られた負極 14 を XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy; X線光電子分光法) および AES (Auger Electron Spectroscopy; オージェ電子分光法) により分析したところ、負極活物質層 14B が、負極集電体 14A との界面の少なくとも一部において負極集電体 14A と合金化していることが確認された。

【0049】

次いで、外装カップ 13 の中央部に負極 14 および厚み $25\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製のセパレータ 15 を順次積層し、電解液を注入して、正極 12 を入れた外装缶 11 を被せてかしめ、直径 $20\ \text{mm}$ 、高さ $1.6\ \text{mm}$ の二次電池を作製した。電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート = 3：7 の質量比で混合した混合物に、不飽和結合を有する環状炭酸エステルとして、ビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートのうちの少なくとも一方を添加して溶媒を形成し、それに電解質塩として LiPF_6 を $1\ \text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度で溶解させたものを用いた。電解液におけるビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートの含有量は、実施例 1-1～1-15 で表 1 に示したように変化させた。

【0050】

【表 1】

	負極活物質層	不飽和結合を有する環状炭酸エステル		30 サイクル目の 容量維持率 (%)
		ビニレンカーボネート (質量%)	ビニルエチレンカーボネート (質量%)	
実施例 1-1	Si 蒸着型	0.05	0	81
実施例 1-2	Si 蒸着型	0.1	0	85
実施例 1-3	Si 蒸着型	1	0	86
実施例 1-4	Si 蒸着型	5	0	91
実施例 1-5	Si 蒸着型	15	0	89
実施例 1-6	Si 蒸着型	30	0	83
実施例 1-7	Si 蒸着型	40	0	81
実施例 1-8	Si 蒸着型	0	0.05	82
実施例 1-9	Si 蒸着型	0	0.1	85
実施例 1-10	Si 蒸着型	0	1	87
実施例 1-11	Si 蒸着型	0	5	93
実施例 1-12	Si 蒸着型	0	15	92
実施例 1-13	Si 蒸着型	0	30	85
実施例 1-14	Si 蒸着型	0	40	82
実施例 1-15	Si 蒸着型	3	2	93
比較例 1-1	Si 蒸着型	0	0	80
比較例 1-2	Si 塗布型	0	0	54
比較例 1-3	Si 塗布型	5	0	52
比較例 1-4	Si 塗布型	0	5	54
比較例 1-5	Si 塗布型	3	2	51

【0051】

得られた実施例 1-1～1-15 の二次電池について、25℃の条件下で充放

電試験を行い、30サイクル目の容量維持率を求めた。その際、充電は、 $1\text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が4.2 Vに達するまで行ったのち、4.2 Vの定電圧で電流密度が $0.02\text{ mA} / \text{cm}^2$ に達するまで行い、放電は、 $1\text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が2.5 Vに達するまで行った。なお、充電を行う際には、予め計算により求めた正極12および負極14の充放電容量に基づいて初回の充電での負極利用率を90%と設定し、金属リチウムが析出しないようにした。30サイクル目の容量維持率は、初回放電容量に対する30サイクル目の放電容量の比率、すなわち(30サイクル目の放電容量) / (初回放電容量) $\times 100$ として算出した。得られた結果を表1に示す。

【0052】

実施例1-1～1-15に対する比較例1-1として、電解液にビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートを添加しないことを除き、他は実施例1-1～1-15と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。また、実施例1-1～1-15に対する比較例1-2～1-5として、負極活物質層を塗布することにより形成し、電解液におけるビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートの含有量を表1に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1～1-15と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。その際、負極活物質層は、負極活物質である平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ のケイ素粉末70質量%と、負極活物質および導電材である鱗片状人造黒鉛20質量%と、バインダーであるポリフッ化ビニリデン10質量%とを混合し、これを分散媒であるN-メチルピロリドンへ投入して負極合剤スラリーとし、負極集電体に塗布し乾燥させ加圧することにより形成した。比較例1-1～1-5の二次電池についても、実施例1-1～1-15と同様にして、充放電試験を行い、30サイクル目の容量維持率を求めた。その結果も表1に合わせて示す。

【0053】

表1から分かるように、電解液にビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートのうちの少なくとも一方を含む実施例1-1～1-15によれば、それらを含まない比較例1-1よりも、高い容量維持率が得られた。これに対して、負極活物質層を塗布により形成した比較例1-2～1-5では、ビニレンカ

ーボネートおよびビニルエチレンカーボネートのうちの少なくとも一方を含む比較例 1-3 ~ 1-5 の容量維持率は、それらを含まない比較例 1-2 と同等かそれ以下であった。すなわち、負極活物質層 14 B を気相法により形成し、負極集電体 14 A との界面の少なくとも一部において負極集電体 14 A と合金化させた二次電池において、電解液にビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートのうちの少なくとも一方を含むようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【0054】

また、実施例 1-1 ~ 1-15 の結果から、容量維持率は、ビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートの合計の含有量を増加させると大きくなり、極大値を示したのち小さくなる傾向が見られた。すなわち、電解液におけるビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートの合計の含有量を 0.1 質量%以上 30 質量%以下とすれば、より高い効果を得られることが分かった。

【0055】

(実施例 2)

負極活物質層 14 B を焼結法により形成したことを除き、他は実施例 1-4 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。すなわち、電解液にはビニレンカーボネートを 5 質量%の割合で添加した。なお、負極活物質層 14 B は、負極活物質である平均粒径 1 μ m のケイ素粉末 90 質量%と、バインダーであるポリフッ化ビニリデン 10 質量%とを混合し、これを分散媒である N-メチルピロリドンへ投入して負極合剤スラリーとし、負極集電体 14 A に塗布し乾燥させ加圧したのち、真空雰囲気下において 400℃で 12 時間熱処理を行うことにより形成した。また、実施例 2 に対する比較例 2 として、電解液にビニレンカーボネートを添加しないことを除き、他は実施例 2 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。実施例 2 および比較例 2 の二次電池についても、実施例 1-1 ~ 1-15 と同様にして、充放電試験を行い、30 サイクル目の容量維持率を求めた。その結果を表 2 に示す。なお、実施例 2 の負極 14 についても、実施例 1-1 ~ 1-15 と同様にして XPS および AES により分析したところ、負極活物質層 14 B

が、負極集電体 14A との界面の少なくとも一部において負極集電体 14A と合金化していることが確認された。

【0056】

【表 2】

	負極活物質層	ビニレンカーボネート (質量%)	30 サイクル目の容量維持率 (%)
実施例 2	Si 焼結型	5	86
比較例 2	Si 焼結型	0	75

【0057】

表 2 から分かるように、電解液にビニレンカーボネートを含む実施例 2 によれば、実施例 1-4 と同様に、それを含まない比較例 2 よりも、高い容量維持率が得られた。すなわち、負極活物質層 14B を焼結法により形成し、負極集電体 14A との界面の少なくとも一部において負極集電体 14A と合金化させた二次電池においても、電解液にビニレンカーボネートを含むようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【0058】

(実施例 3)

ゲル状の電解質を用い、図 2 および図 3 に示した形状を有する二次電池を作製した。よって、ここでは図 2 および図 3 を参照し、その符号を用いて説明する。

【0059】

まず、実施例 1-1 ~ 1-15 と同様にして正極 31 を作製した。また、電解鍍金により実施例 1-1 ~ 1-15 と同一の負極集電体 32A に厚み $2.2 \mu\text{m}$ のスズの層を堆積させたのち、真空中で熱処理して負極活物質層 32B を形成し、負極 32 を作製した。実施例 3 の負極 32 についても、実施例 1-1 ~ 1-15 と同様にして XPS および AES により分析したところ、負極活物質層 32B が、負極集電体 32A との界面の少なくとも一部において負極集電体 32A と合金化していることが確認された。次いで、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、電解質塩である LiPF_6 とを、エチレンカーボネート：プロ

ピレンカーボネート： $\text{LiPF}_6 = 42 : 42 : 16$ の質量比で混合した混合物に、ビニルエチレンカーボネートを添加し、電解液を作製した。電解液におけるビニルエチレンカーボネートの含有量は、表3に示したように5質量%とした。そののち、この電解液30質量%に、重量平均分子量60万のブロック共重合であるポリフッ化ビニリデン10質量%と、高分子材料の溶剤であるジメチルカーボネート60質量%とを混合して溶解させた前駆体溶液を正極31および負極32のそれぞれに塗布し、常温で8時間放置してジメチルカーボネートを揮発させることにより、正極31および負極32のそれぞれの上に電解質層34を形成した。

【0060】

【表3】

	負極活物質層	ビニルエチレンカーボネート (質量%)	30サイクル目の容量維持率 (%)
実施例 3	Sn 鍍金型	5	92
比較例 3-1	Sn 鍍金型	0	76
比較例 3-2	Sn 塗布型	0	48
比較例 3-3	Sn 塗布型	5	41

【0061】

次いで、正極31と負極32とを帯状に切断し、正極31に正極リード21を取り付けると共に、負極32に負極リード22を取り付けた。そののち、電解質層34が形成された正極31と負極32とを積層して積層体とし、この積層体を巻回することにより電極巻回体30を形成した。

【0062】

最後に、この電極巻回体30を、アルミラミネートフィルムよりなる外装部材40A、40Bの間に挟み、減圧下で熱融着することにより密閉した。その際、正極リード21および負極リード22と外装部材40A、40Bとの間に樹脂よりなる密着フィルム41を挿入した。以上により、図2および図3に示した二次

電池を得た。

【0063】

得られた実施例3の二次電池について、実施例1-1～1-15と同様にして充放電試験を行い、30サイクル目の容量維持率を求めた。得られた結果を表3に示す。

【0064】

実施例3に対する比較例3-1として、電解液にビニルエチレンカーボネートを添加しないことを除き、他は実施例3と同様にして二次電池を作製した。また、実施例3に対する比較例3-2, 3-3として、平均粒径1 μ mのケイ素粉末に代えて平均粒径1 μ mのスズ粉末を用い、負極活物質層を比較例1-2～1-5と同様にして作製すると共に、電解液におけるビニルエチレンカーボネートの含有量を表3に示したように変えたことを除き、他は、実施例3と同様にして二次電池を作製した。すなわち、比較例3-2ではビニルエチレンカーボネートを添加せず、比較例3-3では、ビニルエチレンカーボネートを電解液における含有量が5質量%となるように添加した。比較例3-1～3-3の二次電池についても、実施例1-1～1-15と同様にして、充放電試験を行い、30サイクル目の容量維持率を求めた。その結果も表3に合わせて示す。

【0065】

表3から分かるように、ビニルエチレンカーボネートを含む実施例3によれば、それを含まない比較例3-1よりも、高い容量維持率が得られた。これに対して、負極活物質層を塗布により形成した比較例3-2, 3-3では、ビニルエチレンカーボネートを含む比較例3-2の方が、それを含む比較例3-3よりも、高い容量維持率が得られた。すなわち、負極活物質層32Bを液相法により形成し、負極集電体32Aとの界面の少なくとも一部において負極集電体32Aと合金化させた二次電池においても、電解液にビニルエチレンカーボネートを含むようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。また、ゲル状の電解質を用いても、同様に、サイクル特性を向上させることができることも分かった。

【0066】

なお、上記実施例では、不飽和結合を有する環状炭酸エステルについて、ビニレンカーボネートおよびビニルエチレンカーボネートを具体例に挙げて説明したが、他の不飽和結合を有する環状炭酸エステルを用いても同様の結果を得ることができる。また、負極活物質層 14B, 32B を、電子ビーム蒸着法以外の気相法、電解鍍金以外の液相法、または他の焼結法により形成しても、同様の結果を得ることができる。

【0067】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、保持体として高分子材料を用いる場合について説明したが、窒化リチウムあるいはリン酸リチウムなどの無機伝導体を保持体として用いてもよく、高分子材料と無機伝導体とを混合して用いてもよい。

【0068】

また、上記実施の形態および実施例では、負極集電体 14A, 32A に負極活物質層 14B, 32B を形成するようにしたが、負極集電体と負極活物質層との間に、他の層を形成するようにしてもよい。

【0069】

更に、上記実施の形態および実施例では、コイン型、または巻回ラミネート型の二次電池について説明したが、本発明は、円筒型、角型、ボタン型、薄型、大型、積層ラミネート型の二次電池についても同様に適用することができる。また、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

【0070】

【発明の効果】

以上説明したように請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか 1 項に記載の電池によれば、電解質が不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含むようにしたので、負極活物質層に強固で安定な被膜を形成することができ、その被膜により負極における電解液の分解を抑制することができる。その結果、サイクル特性を向上させることができる。

【0071】

特に、請求項 6 記載の電池によれば、電解液における環状炭酸エステルの含有量を、0.1 質量%以上 30 質量%以下とするようにしたので、負荷特性の低下を抑制しつつ、充放電サイクル特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【図 2】

本発明の第 2 の実施の形態に係る二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図 3】

図 2 に示した電極巻回体の I I I - I I I 線に沿った構成を表す断面図である。

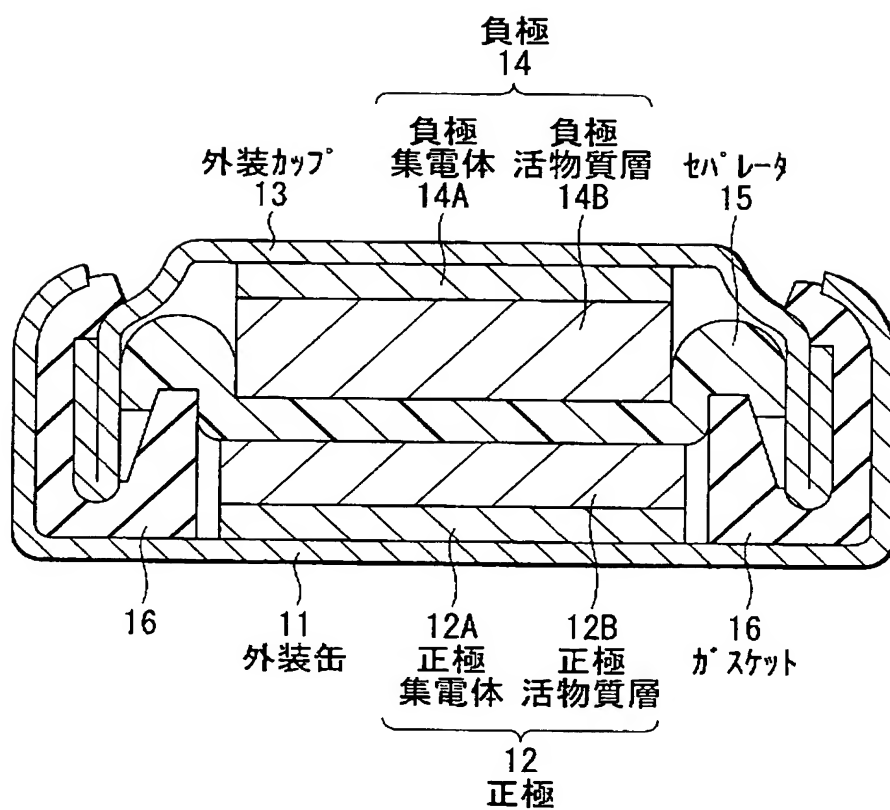
。

【符号の説明】

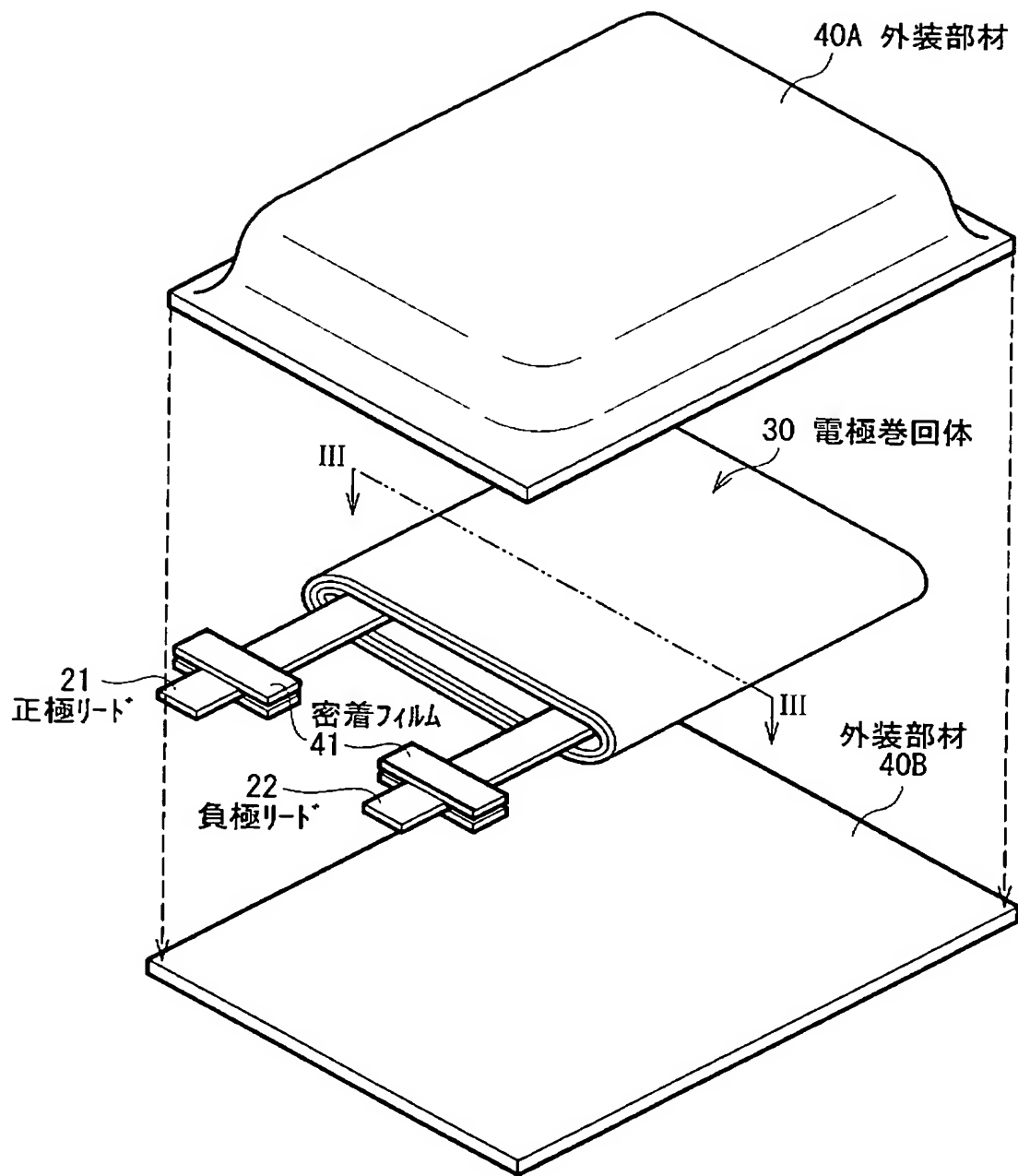
11…外装缶、12, 32…正極、12A, 31A…正極集電体、12B, 31B…正極活物質層、13…外装カップ、14, 32…負極、14A, 32A…負極集電体、14B, 32B…負極活物質層、15, 33…セパレータ、21…正極リード、22…負極リード、30…電極巻回体、34…電解質層、35…保護テープ、40A, 40B…外装部材、41…密着フィルム

【書類名】 図面

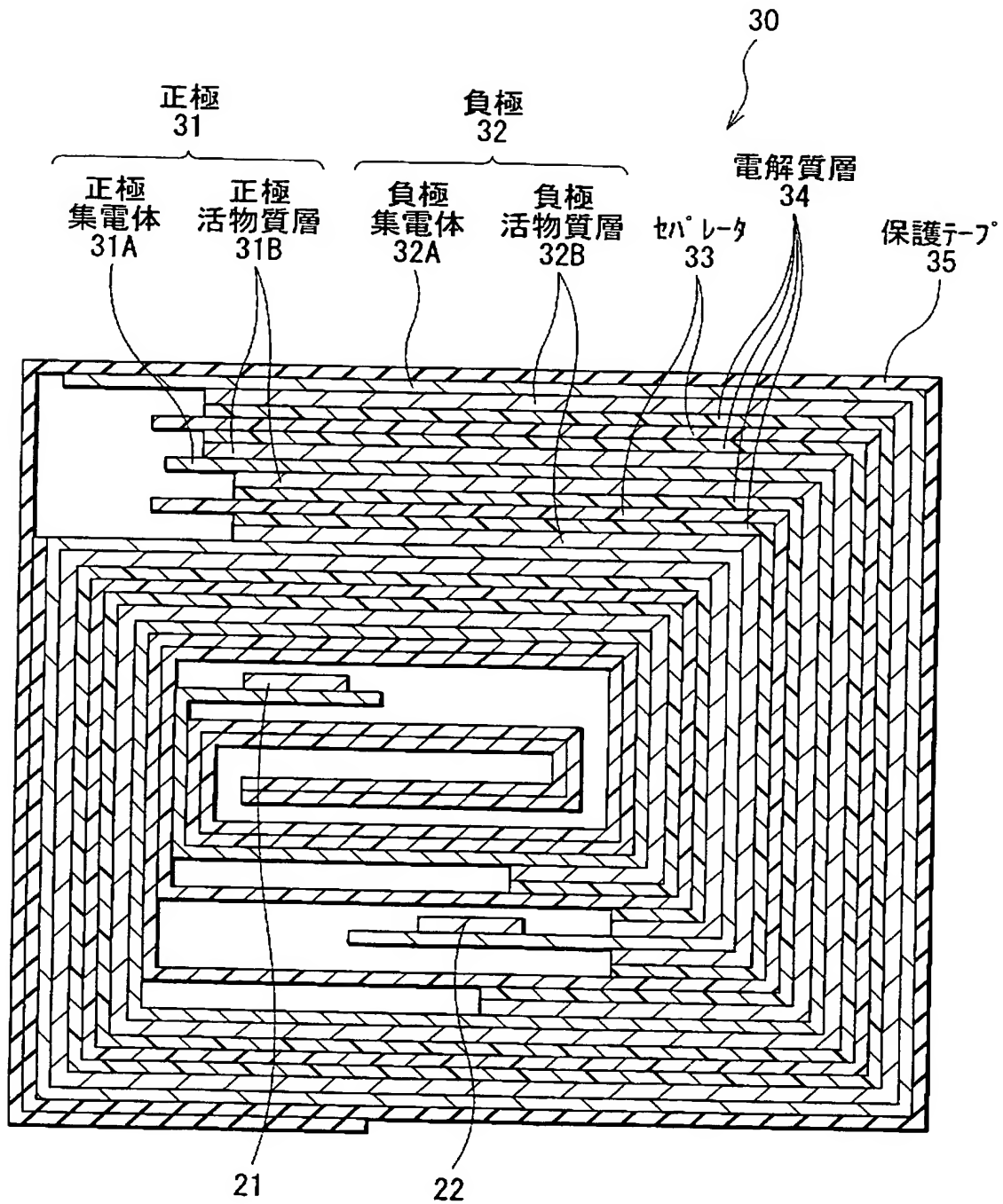
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 より安定で強固な皮膜を負極活物質層の表面に形成することにより、サイクル特性を向上させることができる電池を提供する。

【解決手段】 正極 12 と負極 14 とがセパレータ 15 を介して積層されている。負極 14 は、負極集電体 14A と負極活物質層 14B とを有している。負極活物質層 14B は、Si, Sn あるいはこれらの合金を含み、気相法、液相法または焼結法で形成されたものであり、負極集電体 14A との界面の少なくとも一部において負極集電体 14A と合金化していることが好ましい。セパレータ 15 には電解液が含浸されている。電解液は、溶媒として、ビニレンカーボネートまたはビニルエチレンカーボネートなどの不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含んでいる。これにより、負極活物質層 14B の表面に強固で安定な被膜が形成され、負極 14 における電解液の分解が抑制される。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 3 5 0 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 8 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社